Über
den thermischen Zerfall von
α-Alkoxy-alkyl-halogeniden

Von der Technischen Hochschule zu Breslau

zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs

genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Hans-Joachim Weber
aus Waldenburg (Schlesien)

Referent: Prof. Dr. Fritz Straus
Korreferent: Prof. Dr. Franz Simon

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Dezember 1932

1 9 3 3

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 35

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus „Liebigs Annalen“
Band 498, Heft 2 u. 3

DRUCK VON METZGER & WITTIG IN LEIPZIG

Das vor kurzem[1]) beschriebene α-Methoxy-benzylchlorid $C_6H_5.CH(OCH_3)Cl$ zerfällt in der Wärme in Benzaldehyd und Chlormethyl. Man kann das gebildete Gas über Quecksilber auffangen und damit die Geschwindigkeit des Zerfalls messend verfolgen[2]); die erhaltenen Werte sind beim gleichen Präparat gut reproduzierbar.

Zieht man die Gesamtbilanz der Versuche, so findet man allerdings, daß das in dem Chlorid enthaltene Chlor sich nur zu rund 90 Proc. in dem aufgefangenen Chlormethyl wiederfindet. 3—4 Proc. treten als Chlorwasserstoff auf.[3]) Der Zersetzungsrückstand gibt an Wasser nur wenig Halogen ab, meist unter 1 Proc. d. Th., enthält aber auch noch festgebundenes Halogen, das erst bei der üblichen analytischen Zersetzung zu fassen ist. Beides weist auf Nebenreaktionen hin, die bisher nicht aufzuklären waren, da die Bedingungen dazu denkbar ungünstig gelagert sind. Hervorzuheben ist aber, daß ganz allgemein bei Herabsetzung der Zerfallsgeschwindigkeit die Ausbeute an Chlormethyl sinkt, bei ihrer Beschleunigung ansteigt, und daß dafür diese offensichtlich sehr viel langsameren Nebenreaktionen entgegengesetzt beeinflußt werden. Eine letzte Fehlerquelle, die wir für die stets bei den einzelnen Versuchen noch fehlenden 3—5 Proc. des Halogens verantwortlich machen, bilden geringe Mengen des Chlorids, die unvermeidlich in kalte Teile der Apparatur mitgerissen und so der Spaltung entzogen werden.

[1]) 14. Mitteilung, vgl. A. **493**, 191 (1932).

[2]) Apparative Einzelheiten bringt der Versuchsteil.

[3]) Unter Sonderbedingungen kann sich diese Nebenreaktion sehr viel stärker bemerkbar machen, vgl. die Zersetzung bei Gegenwart von i-Amyläther im 3. Abschnitt.

Um die rasch verlaufende Hauptreaktion zu verfolgen, bleibt unter den geschilderten Umständen daher nur übrig, bei den einzelnen Versuchen ihren Anteil durch die Messung der Gesamtmenge abspaltbaren Chlormethyls zu bestimmen und nicht auf den stöchiometrisch errechneten, sondern auf diesen experimentell festzulegenden Wert die in den einzelnen Zeitabschnitten abgelesenen Volumina in Hundertteilen zu beziehen. Auf diese Art sind die mitgeteilten Kurven errechnet. Da in ihren Anfang durch die Temperatureinstellung, in ihr Ende durch das langsame Abklingen der Gasentwicklung leicht Unsicherheiten hineinkommen, ist in auch sonst üblicher Weise der Vergleich der Versuche auf die einem 50-proc. Zerfall entsprechende *Halbwertszeit* aufgebaut worden, wie sie sich graphisch aus den Kurven unmittelbar ergibt.

Für die Zersetzung von *α-Methoxy-benzylchlorid* ist die günstigste Temperatur, bei der daher fast alle Messungen an diesem Chlorid durchgeführt wurden, 120°. Ihr entspricht eine durchschnittliche Halbwertszeit von 34 Minuten. Der Wert ist aus sieben verschiedenen Präparaten gemittelt, die zwischen 32 und 37 Minuten schwankten, während verschiedene Proben des gleichen Präparats stets völlig übereinstimmende Zahlen gaben.

Es wurde früher[1]) darauf hingewiesen, daß das Chlorid nicht ganz frei von Benzaldehyd zu erhalten ist; sein Gehalt schwankte bei den untersuchten Präparaten zwischen 5,5 und 2 Proc., entsprechend einem molaren Verhältnis von 1:0,085 bis 1:0,03; der nach den späteren Ausführungen[2]) naheliegende Schluß, daß die Schwankungen der Halbwertszeit um den Mittelwert damit parallel gehen, bestätigt sich aber nicht (Tab. 5).[3]) Man muß die Ursache für diese individuellen Unterschiede also auf unkontrollierbare Verunreinigungen schieben, die als verzögernde oder beschleunigende Katalysatoren wirken, zudem die einzelnen Präparate sie auch gegenüber allen künstlichen Beeinflussungen ihrer Zersetzungsgeschwindigkeit beibehalten; diese letzteren äußern sich aber so viel stärker, daß ihre gesicherte Festlegung davon nicht berührt wird.

---

[1]) F. Straus und H. Heinze, A. **493**, 194 (1932).

[2]) Vgl. hierzu die Ausführungen über den Einfluß von Lösungsmitteln auf die Zersetzungsgeschwindigkeit.

[3]) Vgl. S. 11.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit ist die normale: den am gleichen Präparat bei 130°, 120°, 100° gemessenen Halbwertszeiten von 18, 35 und 150 Minuten entsprechen die Quotienten 1,945, 2,070[2], 2,037[3], also im Mittel dem Faktor 2,014 für eine Temperaturdifferenz von 10°.

Eine starke *konstitutionelle Abhängigkeit der Halbwertszeit* haben zunächst Versuche mit *α-Methoxy-cinnamylchlorid* $C_6H_5.CH:CH.CH(OCH_3)Cl$ (a) und mit *Diphenyl-methoxy-methylchlorid* $(C_6H_5)_2C(OCH_3)Cl$ (b) ergeben, die beide als Rohprodukte untersucht werden müssen.[1]) Tab. 1, die sie zusammenfaßt, erklärt zunächst die frühere Erfahrung, daß das Zimtaldehydderivat mit einem auf über 100° zu schätzenden Siedepunkt auch im Hochvakuum nicht zu destillieren war. Unter Einbeziehung von α-Methoxy-benzylchlorid ergibt sich für $t = 100°$ ein Verhältnis der 3 Halbwertszeiten von 1:6,8:75.

Tabelle 1.

Subst.	Gehalt	t in °	CH_3Cl in % d. Th.	H.-Z. in Min.[2])	Δ 10° (Mittel)
a	86%	120	91,6	4	1,89
a		100	87,5	13,5	
a		90	88	26,5	
b	88%	100	92	etwa 2	—
b		60	91,5	38	—

Weiterhin ergibt sich jetzt als Folgerung aus den früher[3]) auf präparativem Wege festgestellten Gleichgewichten zwischen α-Methoxy-alkylchloriden und Aldehyden:

$$R.CH(OCH_3)Cl + R^1.CHO \rightleftharpoons R.CHO + R^1CH(OCH_3)Cl,$$

[1]) F. Straus u. H. Heinze, a. a. O., S. 194. Zieht man als mögliche Verunreinigung der rohen Chloride nur Acetal und Aldehyd in Betracht, so kann man auf der Grundlage einer Methoxylbestimmung ihren Anteil annähernd errechnen. Wir fanden ihn für ein 90-proc. Chlorid a zu etwa 6 Proc. Aldehyd und 4 Proc. Acetal. Da, wie späterhin gezeigt wird, ersterer als Zusatz die Zersetzung beschleunigt, letzteres sie verzögert, dürften die angegebenen Halbwertszeiten denen des reinen Chlorids sehr nahe kommen. Bei der Zersetzung des Chlorids a enthielt der Rückstand verhältnismäßig viel festgebundenes Chlor, gef. 9,05 Proc. bei 100°.

[2]) Ein anderes 92-proc. Chlorid a zeigte für $t = 100°$ bzw. 90° eine H. Z. von 12 bzw. 25 Minuten. [3]) Straus u. Heinze, a. a. O., S. 198.

daß in derartigen Gemischen die Halbwertszeit wesentlich durch das am schnellsten zerfallende Chlorid bestimmt sein muß, und das Bestehen solcher Gleichgewichte muß sich so auf unabhängigem Wege beweisen lassen. Das gelingt, wie Tab. 2 zeigt, zum Teil überraschend gut:

Tabelle 2.

Nr.	Chlorid	Zusatz	Mol.-Verh.[1] 1:	t in °	CH_3Cl % d. Th.	H.-Z. in Min.
1	A	—	—	100	79,5	150[2]
2	A	Zimtaldehyd	1,5	100	78,3	15
3	B	—	—	100	96	12
4	B	Benzaldehyd	2,46	100	82,2	16
5	A	—	—	120	88,2	32
6	A	Benzal-aceto-phenon	0,925	120	89	23
7	A	Dibenzal-aceton	1,17	120	86,7	14
8	A	Dianisal-	0,964	120	84,4	9
9	A	Benzophenon	1,055	120	88	32,2[3]

A = $C_6H_5.CH(OCH_3)Cl$ B = $C_6H_5.CH:CH.CH(OCH_3)Cl$.

Überzeugend wirken besonders die Versuche 1—4, wo beide Halbwertszeiten bekannt sind; es wird später zu zeigen sein (Tab. 5), daß Aldehydzusatz auch die Zersetzung der jeweils *zugehörigen* Chloride beschleunigt; die Größenordnung ist aber eine ganz andere und kann das hier festgestellte Absinken der Halbwertszeit auf den Wert des Zimtaldehyd-derivats nicht erklären. Zwischen α-Methoxybenzylchlorid und den drei ungesättigten Ketonen 6—8 war bisher präparativ ein Umsatz nur mit *Benzal-acetophenon* nachgewiesen[4]; es bestätigt sich jetzt, wie seinerzeit nur

[1]) Die Abweichung von ganzzahligen Verhältnissen ergibt sich aus dem experimentellen Verfahren bei der Herstellung der Gemische; s. d. Versuchsteil.

[2]) Aus dem Temperaturfaktor der Reaktionsgeschwindigkeit errechnet.

[3]) Ausnahmsweise hier nicht graphisch ermittelt, sondern nach der Formel $K = \frac{2.3}{t^2 - t^1} \cdot \log \frac{A - x_1}{A - x_2}$ aus 2 Abteilungen errechnet.

[4]) a. a. O. S. 200.

vermutet werden konnte, daß er auch in den anderen Fällen erfolgt. Man wird aus den Versuchen sogar ebenfalls[1]) zu folgern haben, daß die Konzentration der den Ketonen zugehörigen Chloride $(R.CH{:}CH)_2.C(OCH_3)Cl$ im Gleichgewicht nur sehr gering ist; denn ihre Halbwertszeiten in reinem Zustande dürften nach allen Erfahrungen bei der Versuchstemperatur von 120° wesentlich kleiner sein.[2]) Die Ketone wirken also nur als Beschleuniger, vermögen aber nicht, wie Zimtaldehyd, der zu rund 50 Proc. umgesetzt wird, die Geschwindigkeit des Zerfalls beherrschend zu bestimmen. Dafür ordnen sie sich, wie man erwarten durfte, nach der Aktivität ihres Carbonyls. Nur mit Benzophenon ist auch auf diesem Wege kein Umsatz nachzuweisen, da es die Halbwertszeit des α-Methoxy-benzylchlorids trotz der 75-mal größeren Zerfallsgeschwindigkeit des Diphenyl-methoxy-methylchlorids nicht verändert (9); das stimmt zu dem allgemein zu beobachtenden trägen Reagieren dieses Ketons.

Eine Charakterisierung von α-Alkoxy-alkylchloriden durch die Halbwertszeit ihres Zerfalls gelingt nur, wenn die Gruppe .CH(OR)Cl tertiär gebunden ist, ist also auf die überwiegende Zahl der aliphatischen Glieder nicht anwendbar. Wir haben uns davon am α-Methoxy-*butyl*chlorid $CH_3.(CH_2)_2.CH(OCH_3)Cl$ (I) und dem α-Methoxy-*isopropyl*-chlorid $(CH_3)_2C(OCH_3)Cl$ (II) überzeugen müssen.[3]) Beide Chloride sind an und für sich sehr unbeständig und auch bei tiefer Temperatur nur kurz haltbar. Wesentlich ist, daß der Zerfall in Chlormethyl und Aldehyd hier zur *ausgesprochenen Nebenreaktion* wird. Ihr Umfang betrug bei Chlorid I für $t = 110°$ nur 20—25 Proc. d. Th. An ihre

---

[1]) a. a. O., S. 201.

[2]) Die Chloride selbst sind nicht bekannt; der thermische Zerfall ihrer krystallisierten farbigen Komplexe kann nur mit der Einschränkung zum Vergleich herangezogen werden, daß die Gitterkräfte ihre Stabilität sehr wesentlich beeinflussen können.

[3]) Die beiden bisher nicht bekannten Chloride sind hierzu von Nicolae und Paraschiva Stancovici dargestellt worden. Vgl. deren Diplomarbeiten Breslau 1929.

Stelle tritt bis zu etwa 30 Proc. d. Th. Bildung von HCl und etwa 50 Proc. des Halogens bleiben leicht hydrolysierbar im Rückstand. In beiden Fällen darf man als Ursache Umsetzungen des Chlorids mit dem gebildeten Aldehyd annehmen, wie sie früher beschrieben wurden: Kondensation mit dem α-ständigen Methylen, die HCl und Methylalkohol erzeugen muß und durch diesen letzteren kaum kontrollierbare weitere Störungen bedingt, und vielleicht, das Halogen im Rückstand erklärend, eine Zusammenlagerung beider Komponenten zu dem gechlorten Acetal $CH_3.(CH_2)_2.CHCl.O.CH(OCH_3).(CH_2)_2.CH_3$, das einem aus Benzaldehyd und α-Methoxy-methylchlorid entstehenden Typus entspräche[1]). Jedenfalls stören sich diese nebeneinander laufenden Reaktionen derart, daß nicht nur ihr Anteil am Zerfall starken Schwankungen unterliegt, sondern auch die Halbwertszeit der Chlormethylate selbst; sie läßt sich auch der Größenordnung nach zu der des α-Methoxy-benzylchlorid in kein sicheres Verhältnis bringen. Etwas günstiger steht es bei dem Isopropylderivat II; man erhält rund 60 Proc. des Halogens als Chlormethyl und etwa 40 Proc. als Halogenwasserstoff. Genauer ist die Zerfallsgeschwindigkeit hier ebenfalls nicht verfolgt worden, sie ist aber sicher erheblich *größer* als die des α-Methoxy-benzylchlorids, da die Abspaltung von Chlormethyl schon wenig über Zimmertemperatur beginnt und bei 40° bereits recht lebhaft ist. Das ist auch offensichtlich der Grund für das stärkere Zurücktreten der Begleitreaktionen; denn auch bei dem Chlorid I kann man durch Zusätze, die die Geschwindigkeit der Chlormethyl-Abspaltung erhöhen, zugleich ihren prozentualen Anteil an dem Zerfall recht erheblich steigern. α-Methoxybutylchlorid hydrolisiert deutlich langsamer wie α-Methoxybenzylchlorid[2]), aber natürlich immer noch unvergleichlich schneller wie n-Butylchlorid selbst; in ätherischer Lösung ist vollständige Umsetzung nach 5 Minuten langem Durchschütteln mit Wasser erreicht.

---

[1]) A. **493**, 200 (1932).
[2]) A. **493**, 193 (1932).

Der Zerfall kernsubstituierter α-Methoxy-benzylchloride.

Substituenten im Kern des α-Methoxy-benzylchlorids können die Halbwertszeit seines Zerfalls nach beiden möglichen Richtungen sehr stark verschieben. Die Auswahl ist auf Grund von Erfahrungen getroffen, die sich aus der Chemie der Triarylhalogenmethane und der anormalen Ketochloride ungesättigter Ketone ergeben, und ist auf Abkömmlinge p-substituierter Aldehyde beschränkt worden.

Tabelle 3.

p-Stelle besetzt mit	t in °	CH_3Cl % d. Th.	H.-Z. Min.	$\Delta\, 10^{0}$ [1]	$(C_6H_5)_3CCl$ $100\,\alpha$	$C_6H_5.CH_2Cl$ $K_{30} \times 10^{-5}$
NO_2	140	89	110	1,83	0,27	0,491
	150	89,5	63			
	160	96,3	33			
Cl	120	92,5	94	2,5	$< H$ [2]	5,2
	130	92,7	40			
	140	93,6	15			
H	120	90	34	2,01	12,0	11,1
	130	88	18			
CH_3	110	94	29	2,15	45	104
	120	94,7	14			
OCH_3	70	87	33	2,07	127	—
	80	91,5	15			
	100	90,6	4			

Wird die Halbwertszeit des α-Methoxy-benzylchlorids = 1 gesetzt, so ergibt sich für die gewählten Substituenten in der Reihenfolge der Tabelle das Verhältnis der Halbwertszeiten bei 120° wie 10,8 [3]) : 2,8 : 1 : 0,41 : 0,03 [3]); der erste und

[1]) Mittelwerte.

[2]) Leitfähigkeitsmessungen an halogen-substituierten Triphenylmethylchloriden finden sich nicht in der Literatur. Ihre hier vorgenommene Einordnung rechtfertigt sich aus den Erfahrungen bei den anormalen Ketochloriden des Benzal-acetophenons und Dibenzalacetons, die in ihrem Verhalten sich den Triphenylmethylhaloiden weitgehend anpassen, und bei denen p-ständiges Halogen die Leitfähigkeit der Muttersubstanzen *herabsetzt*, während Methoxyl sie ebenfalls zu starken Elektrolyten macht; vgl. F. Straus u. A. Dützmann, J. pr. **103**, 11 (1921).

[3]) Aus $\Delta\, 10^{0}$ errechnet.

letzte Wert ist nur der Größenordnung nach sicher, da recht weit extrapoliert werden muß; das im Kern methoxylierte Chlorid zerfällt bei der gewählten Vergleichstemperatur so rasch, daß eine Zeitkurve experimentell nicht zu ermitteln ist. Man muß sich daher auch damit begnügen, es als Rohprodukt zu untersuchen. Die übrigen Chloride sind im Hochvakuum eben noch destillierbar.

Vergleicht man nun damit den Dissoziationsgrad der korrespondierenden monosubstituierten Triphenylmethylchloride nach den Messungen von K. Ziegler und H. Wollschitt[1]) (Spalte 6, v = etwa 200), so überrascht es, wie gleichartig sich der Einfluß der Substituenten auf die beiden zunächst doch recht heterogen erscheinenden Vorgänge auswirkt; *d. h. aber, daß der thermische Zerfall der α-Methoxybenzylchloride um so rascher erfolgt, je mehr die Kohlenstoff–Halogenbindung dazu neigt, polar zu werden, je positiver also der Methyl–Kohlenstoff ist.* Demgemäß sind unter den experimentell möglichen, an die Löslichkeit des Quecksilberchlorids geknüpften Bedingungen Komplexsalze nur noch von dem methyl- und methoxyl-substituierten Chlorid erhältlich; sie enthalten 4 bzw. 2 Mol. Metallchlorid, zeigen also noch nicht die normale Zusammensetzung $[R.CH(OCH_3)]Cl.HgCl_2$, die erst bei dem bereits farbigen α-Methoxy-cinnamylchlorid erreicht wird.[2])

Dieselbe Wirkungsreihe der Substituenten kehrt wieder in der *Verseifungsgeschwindigkeit der Benzylchloride* (Spalte 7), die von Olivier[3]) untersucht wurde.[4]) Die sich hier zeigende

---

[1]) A. **479**, 108 (1930). [2]) Vgl. A. **493**, 194 (1932).

[3]) Ein Verzeichnis der einschlägigen Arbeiten vgl. bei Hückel, B. **61**, 1523 (1928). Für Methoxybenzylchlorid ist die Konstante nicht bestimmt. Zahlreiche Beobachtungen [vgl. u. a. F. Straus u. Hüssy, B. **42**, 2171 (1909), Lapworth u. Shoesmith, Soc. **121**, 1393 (1922)] weisen darauf hin, daß die Verseifung unter den gewählten Bedingungen zu rasch erfolgt, um zeitlich verfolgt werden zu können.

[4]) Auch die von v. Braun (A. **490**, 189 (1931) aufgestellte „Haftfestigkeitsreihe" substituierter Benzylchloride ordnet sie in die gleiche Reihenfolge und scheint darauf hinzudeuten, daß auch hier der mehr oder weniger positive Zustand des Methylkohlenstoffs die Unterschiede mit bestimmt.

Parallele weist eigentlich auf durch die Substituenten bedingte Unterschiede in der Aktivierungsenergie der Kohlenstoff–Halogenbindung hin, und sie unterstreicht das Auffällige in der Feststellung von W. Hückel[1]), wonach die Stellung des Tolylderivats wesentlich durch seine aus der Reihe fallende Aktionskonstante bedingt sein soll. Vergleichende Messungen der Hydrolyse substituierter α-Methoxybenzylchloride sind nicht möglich, da die grobe Reaktionsbeschleunigung durch das α-ständige Methoxyl alle feineren Unterschiede verwischt; selbst das p-Nitroderivat wird in ätherischer Lösung beim Schütteln mit Wasser zwar deutlich langsamer, aber immer noch in etwa 5 Minuten vollkommen hydrolysiert.

Es herrscht noch keine Klarheit darüber, ob auch eine einfache Beziehung zwischen dem Verhältnis der Halbwertszeiten zweier Chloride und ihrem Anteil am Gleichgewicht $R.CH(OCH_3)Cl + R'.CHO \leftrightarrows R_1.CH(OCH_3)Cl + R.CHO$ besteht. Seinerzeit[2]) konnte nur die eine Paarung: Benzaldehyd–Zimtaldehyd quantitativ erfaßt werden, die sich zu ungefähr 40 Proc. α-Methoxy-cinnamylchlorid und 60 Proc. α-Methoxybenzylchlorid, d. i. dem Molverhältnis 1 : 1,75 bei einem Verhältnis der Halbwertszeiten wie 8 : 1 einstellte; das thermostabilere Chlorid schien also ausgesprochen begünstigt. Wir haben jetzt die Chloride aus p-Nitro-benzaldehyd und Benzaldehyd, deren Halbwertszeiten sich wie 10,8 : 1 verhalten, mit den korrespondierenden Aldehyden kombiniert und das Gleichgewicht bei 45 bzw. 46 Proc. p-Nitro-α-Methoxybenzylchlorid und 55 bzw. 54 Proc. α-Methoxy-benzylchlorid von beiden Seiten aus in befriedigender Übereinstimmung erreicht. Das entspricht einem Molverhältnis von 1,1 : 1, bei dem also umgekehrt das labilere unsubstituierte Chlorid leicht überwiegt. Es ist aber nicht zu vermeiden, daß der schwer lösliche p-Nitro-benzaldehyd zum Teil auskrystallisiert[3]),

[1]) a. a. O. [2]) A. 493, 198 u. f. (1932).

[3]) Bei dem darin vielleicht günstigere Verhältnisse bietenden p-Chlorbenzaldehyd ist das Verhältnis der Halbwertszeiten der Chloride leider nur 2,8 : 1.

so daß für das angedeutete Problem irgendwelche Schlüsse nicht zu ziehen sind.

Der Einfluß von Lösungsmitteln.

Der Zerfall des α-Methoxy-benzylchlorids ist formelmäßig eine Reaktion 1. Ordnung, sollte also der üblichen Gleichung $K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$ gehorchen. Die Konstante k zeigt aber, selbst wenn man die aus experimentellen Gründen etwas unsicheren Anfangs- und Endwerte ausschaltet, einen kontinuierlichen Gang und zwar *steigt* sie; demgemäß stimmen die aus der Formel *errechneten* Halbwertszeiten nur mit den graphisch ermittelten, dann aber auch sehr gut, überein, wenn man sie aus den 50-proc. Zersetzung entsprechenden Werten berechnet. Als Beispiel diene die folgende Tab. 4, die der Kurve a in Fig. 1 entspricht.

Tabelle 4.

Zeit Min.	CH_3Cl ccm	= %	K. 10^{-4}	H. Z. (Min.) Ber.	Gef.
4	2,3	5,2	2,11	54,6	
5	3,23	7,05	2,46	47	
6	4,13	9,0	2,62	43	
32	20,43	44,6	3,07	37,6	
34	21,5	46,9	3,10	37,3	
36	22,47	49,1	3,12	37,0	37
38	23,23	50,7	3,10	37,2	
40	24,23	52,9	3,14	36,7	
54	30,4	66,4	3,37	34,4	
56	31,2	68,1	3,40	34,0	
97	45,8	100	—	—	

Der *Zerfall des α-Methoxy-benzylchlorids* muß also eine zunehmende Beschleunigung erfahren, für die als Ursache nur der bei der Reaktion entstehende Benzaldehyd in Frage kommen kann. Setzt man vorher dem Chlorid abgemessene Mengen des Aldehyds zu, so *findet man in der Tat damit parallelgehend sehr viel geringere Halbwertszeiten* und eine Anordnung der Zersetzungskurven, wie sie der von W. Ostwald[1]) für diesen Fall abgeleiteten entspricht. Der Effekt

[1]) Verwandtschaftslehre I. Teil, S. 264 u. f. 2. Aufl. (1896—1902).

ist bei einem Molverhältnis von 1 Chlorid : 0,6 Aldehyd bereits sehr stark und scheint mit 2 Mol Aldehyd sein Maximum fast erreicht zu haben. Ob und wo eine untere Grenze besteht, wurde nicht untersucht, weil nicht festzustellen ist, wann man in das Gebiet der erwähnten individuellen Schwankungen der Präparate hineingerät, die sich überlagern; es ist aber damit zu rechnen, daß in Wirklichkeit auch bereits die kleinen, das Chlorid von der Darstellung her begleitenden Aldehydmengen beschleunigen, daß die Halbwertszeit eines 100-proc. Chlorids also noch über dem angegebenen Mittelwert liegen wird. In der folgenden Tab. 5 und Fig. 1, die diese Verhältnisse veranschaulichen, ent-

Tabelle 5.

	Chlorid g	Aldehyd g	Mol.-Verh. 1:	CH_3Cl % d. Th.	H. Z. Min.
a	0,3482	0,0105	0,045	87	37
b	0,534	0,033	0,061	87,8	35
c	0,726	0,015	0,021	88,2	32
d	0,556	0,220	0,62	87,4	23
e	0,688	0,817	1,75	86,5	17,5
f	0,590	1,678	4,2	83,0	16

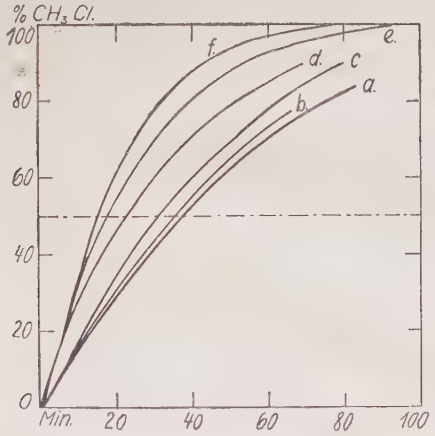

Fig. 1.

sprechen a und c den beiden Chloriden mit den extremsten beobachteten Halbwertszeiten, d bis f sind mit Präparat b

durchgeführt. Steigendem Aldehydzusatz entspricht hier abnehmende Gasausbeute und starke Zunahme des festgebundenen Chlors im Rückstand (13,2 Proc. d. Th. bei einem präparativ durchgeführten Versuch mit 6 Mol, statt normal 2—3 Proc.); es wird also auch diese Nebenreaktion beschleunigt, vielleicht nur als reine Massenwirkung, falls sie in einer Umsetzung des Chlorids mit Benzaldehyd besteht.

Versuche, die Reaktionsordnung rechnerisch nach der von Ostwald[1]) allgemein für gestörte Reaktionen abgeleiteten Formel zu bestimmen, führten für den Reaktionsgrad n zu Werten zwischen 0,7 und 0,85, lassen also an dem Vorliegen einer Reaktion 1. Ordnung keinen Zweifel. Seine Formel für autokatalytisch beschleunigte Reaktionen[2]) gibt aber trotzdem noch kein befriedigendes Ergebnis, da die beiden nach ihr berechneten Konstanten wieder einen Gang zeigen und nur der Größenordnung nach zu erfassen sind. Es zeigt sich also, daß die experimentellen Störungen, als deren wesentlichste wir das bereits erwähnte Mitreißen unzersetzter Substanz und ihr eventuelles Rücktropfen in das Reaktionsgefäß betrachten, für eine schärfere mathematische Behandlung doch zu sehr ins Gewicht fallen.

Die Beschleunigung der Spaltung durch Benzaldehyd ist nur ein Sonderfall der allgemeinen Erscheinung, *daß die Zerfallsgeschwindigkeit des α-Methoxy-benzylchlorids durch zugesetzte Lösungsmittel in einer für diese charakteristischen Weise und innerhalb recht weiter Grenzen zu beeinflussen ist.* Eine deutliche Wirkung ist schon bei Zusatz eines halben Moleküls zu beobachten, bei einem Molverhältnis von 1 : 2 nähert sie sich wieder ihrem Maximum. Da mit dem Zerfall des Chlorids Benzaldehyd entsteht, dessen Konzentration mit dem Fortschreiten der Reaktion dauernd ansteigt, liegen in Wirklichkeit sich stetig ändernde Lösungsmittel*gemische* vor, und es muß auffallen, daß auch bei verzögernden Zusätzen die Kurven eine Störung nicht erkennen lassen. Vielleicht darf man die Erklärung in folgendem suchen: Für die mehrfach erwähnten Gleichgewichte zwischen α-Methoxybenzylchlorid und Aldehyden ist eine frühere Arbeit[3]) zu dem Schluß gekommen, daß sie durch Additionsprodukte vermittelt werden, zu denen die beiden Moleküle mit ihren

[1]) a. a. O., S. 233—235. [2]) a. a. O., S. 264—266.
[3]) F. Straus u. H. Heinze, a. a. O., S. 200.

Dipolen zusammentreten, und es liegt nahe, sie auch in der Benzaldehydlösung des Chlorids anzunehmen. Wird ihre Bildung durch zugesetzte Lösungsmittel behindert, so kann das der Ausschaltung des Aldehyds gleichkommen. Mit einigen Lösungsmitteln treten unter bestimmten Konzentrationsverhältnissen eigenartige, wenn auch nicht sehr intensive Färbungen auf — blutrot mit i-Amyläther, blau mit Xylol — die auf Solvatbildung hinweisen, für die aber eine Erklärung nicht gegeben werden kann. Die Auswahl der Lösungsmittel mußte unter dem Gesichtspunkte erfolgen, daß sie das Einhalten der Vergleichstemperatur von 120° gestatten. Die Gasausbeuten zeigen mit steigenden Zusätzen eine deutlich abnehmende Tendenz um so ausgeprägter, je mehr die Spaltung verzögert ist. Sichtlich macht der stark gebremste Zerfall den Weg für eine Nebenreaktion zwischen Chlorid und Lösungsmittel frei. Am auffallendsten tritt die Erscheinung bei Lösungen in i-Amyläther zutage, wo auch tatsächlich neben Chlormethyl bis zu 19 Proc. Chlorwasserstoff als Spaltprodukt festzustellen waren und die Rückstände auffallend hohe Chlorgehalte, bis über 20 Proc. aufweisen. Die Abspaltung von Chlormethyl wird hier praktisch zur Nebenreaktion und kann nur mit diesem Vor-

Tabelle 6.

Einfluß von Lösungsmittelzusätzen.

Nummer	Lösungsmittel	Mol.-Verh. 1 :	CH_3Cl in % d. Th.	H.-Z. in Minuten	Mol.-Verh. 1 :	CH_3Cl in % d. Th.	H.-Z. in Minuten	Mol.-Verh. 1 :	CH_3Cl in % d. Th.	H.-Z. in Minuten
1	—	—	88,5	34	—	—	—	—	—	—
2	$C_2H_2Cl_4$	0,435	92	19	2,0	92	10	9,08	70	10
3	$C_6H_5.CHO$ . .	0,62	87,5	23	1,75	86,5	17,5	4,2	83	16
4	$C_6H_5OCH_3$ . .	—	—	—	2,31	66,4	17,5	—	—	—
5	$C_6H_5.CN$ . . .	0,632	89	26	1,64	89,6	21	4,57	79	19
6	$C_6H_5.NO_2$ . . .	0,493	87	30	2,09	84,2	23	7,6	71	20,2
7	C_6H_5Br	0,475	87	41	2,23	79	110	9	59	138
8	$C_6H_4(CH_3)_2$ . .	0,464	82,2	55,5	2,15	74,2	300	—	—	—
9	$C_6H_5CH(OCH_3)_2$	1,00	88,6	81	—	—	—	—	—	—
10	$(C_5H_{11})_2O$ . . .	0,393	83,7	92	0,854	70	205	1,91	40,8	(210)

behalt eingegliedert werden. Sonst gab nur noch Anisol Rückstände mit auffallend hohem Chlorgehalt (10,4 Proc).[1])

Für die einem ungefähren Mol-Verhältnis von 1 : 2 entsprechenden Gemische wird der zeitliche Verlauf der Zersetzung durch die folgenden Kurven (Fig. 2) dargestellt:

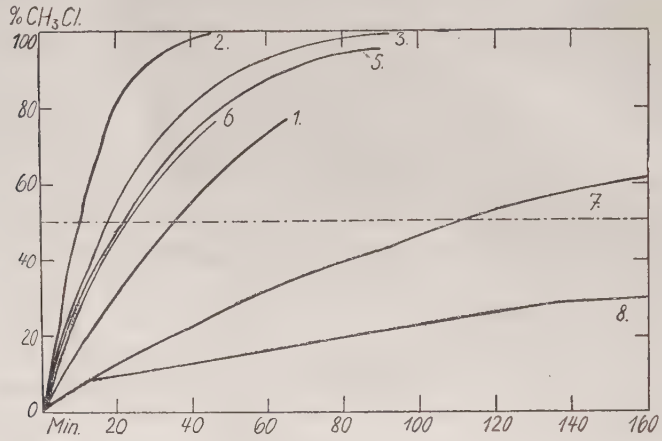

Fig. 2.

Die sich ergebende Reihenfolge der Lösungsmittel ist die gleiche in die sie H. Meerwein[2]) in seinen grundlegenden Untersuchungen auf Grund ihrer Beeinflussung des Systems Camphenhydrochlorid $\lessgtr$ i-Bornylchlorid eingeordnet hat. Allerdings bietet der von Meerwein behandelte Fall für eine wirklich quantitative Erfassung viel bessere Möglichkeiten; es bleibt aber die für die Kohlenstoff–Halogenbindung wichtige Tatsache, daß zwei so verschieden-

[1]) Die offensichtlichen Störungen drücken sich auch im Verlauf der zugehörigen Kurven aus, bei Anisol erst in der 2. Hälfte, bei i-Amyläther schon früher. Von ihrer graphischen Wiedergabe wurde daher abgesehen.

[2]) B. **55**, 2500 (1922); A. **435**, 174 (1924) u. **455**, 227 (1927). Die Vertauschung der Plätze von Nitrobenzol und Benzonitril im vorliegenden Fall dürfte auf das ungleich getroffene Mol-Verhältnis zurückzuführen sein; die beiden Lösungsmittel stehen sich auch in der von Meerwein aufgestellten Reihe (a. a. O., S. 2507) sehr nahe.

artige[1]) Reaktionen, reversible Umlagerung in einem, irreversibler Zerfall im anderen Fall, parallel gehenden Einflüssen unterliegen. Auch die Beziehung auf die Polarität der Bindung ist in ähnlicher Weise, wie es Meerwein getan hat, herzustellen: typische Komplexbildner, wie Quecksilberchlorid, oder Zinntetrachlorid, bewirken, in kleinen Mengen zugesetzt, einen fast momentanen Zerfall des α-Methoxy-benzylchlorids, der messend nicht mehr verfolgt werden kann, d. h. die Reihenfolge der Lösungsmittel ist ihre Ordnung nach ihrem Polarisationsvermögen. Das führt zu dem gleichen Schluß, der im vorangehenden Abschnitt aus dem Verhalten Kernsubstituierter α-Methoxybenzylchloride zu ziehen war: daß die Geschwindigkeit des Zerfalls mit zunehmender Polarität der Kohlenstoff-Halogenbindung wächst. Man erreicht das Gleiche einmal intramolekular durch Kernsubstituenten, also durch Beeinflussung des kationischen Molekülteils; im anderen Fall intermolekular durch den Solvatationseffekt, wobei es vorerst zweifelhaft bleiben muß, wie er zustande kommt.

Eine gleichgerichtete Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von zugesetztem Lösungsmittel ist bei allen α-Methoxy-alkylchloriden festgestellt worden, die als Stichproben herausgegriffen worden sind (Tab. 8); sie scheint also allgemein zu sein.[2])

Beim α-Methoxy-*butyl*chlorid läßt sich ein gleicher Nachweis wenigstens qualitativ erbringen. Daß dieses Chlorid sich für eine

[1]) Allerdings gewinnen beide Reaktionen viel Gemeinsames, wenn man sie als Umlagerungen betrachtet, bei denen ein genügend bewegliches Halogenatom nach der Bindungssphäre eines andern C-Atoms unter Verkleinerung des Dipols der C–Cl-Bindung (vgl. dazu auch A. Parts, Z. ph. Ch. 7, 327 (1930)] hinstrebt. Diesem Druck kann das Molekül in einem Fall durch innere Umlagerung, im zweiten nur durch Spaltung nachgeben.

[2]) Die einzige Ausnahme, auf die wir stießen, bildet das Verhalten des *p-Nitro-α-methoxy-benzylchlorids gegen Nitrobenzol* (vgl. die Tabelle). Statt, wie üblich, stark zu beschleunigen, ließ ein äquimolarer Zusatz die H.-Z. praktisch unverändert, starker Überschuß verzögerte sogar den Zerfall. Gegen p-Nitrobenzaldehyd verhält sich das nitrierte Chlorid normal und erleidet die für Aldehydzusatz charakteristische Zerfalls*beschleunigung*. Eine Erklärung erscheint bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse nicht möglich.

Tabelle 8.

Einfluß von Lösungsmittelzusätzen.

Chlorid	Lösungsmittel	t in °	Mol-Verh. 1 :	H.-Z. Min.
$C_6H_5.CH:CH.CH(OCH_3)Cl$	—	100	—	13,5
	$C_2H_2Cl_4$	100	2,37	8
	$C_6H_5.CH:CH.CHO$	100	2,62	11
	$C_6H_5.NO_2$	100	1,92	9
	C_6H_5Br	100	1,74	29,5
	$C_6H_5CH:CH.CH(OCH_3)_2$	100	1,86	60
	$(C_5H_{11})_2O$	100	2,16	140
$Cl.C_6H_4.CH(OCH_3)Cl$	—	130	—	40
	$C_2H_2Cl_4$	130	1,3	11
	$Cl.C_6H_4.CHO$	130	1,095	24
	$C_6H_5.NO_2$	130	0,824	27
	$C_6H_5.Br$	130	0,825	51
	$(C_5H_{11})_2O$	130	1,045	(350)
$NO_2.C_6H_4.CH(OCH_3)Cl$	—	150	—	59
	$NO_2.C_6H_4CHO$	150	1,068	32
	$C_6H_5.NO_2$	150	1,085	58
	desgl.	150	5,1	66
	$C_6H_5.Br$	150	1,15	256

quantitative Verfolgung seines Zerfalls wenig eignet, wurde bereits begründet. Die Versuche[1]) sind hier noch unter Verwendung größerer Mengen (6—8 g) nach einer primitiveren Methode durchgeführt worden, die eine zeitliche Verfolgung nicht gestattete. Immerhin war festzustellen, daß in Acetylen-tetrachlorid bei 120° der Zerfall in weniger als der halben Zeit beendet war, daß, auf Kosten der Nebenreaktionen, die Ausbeute an Chlormethyl sich verdreifacht hatte und die Spaltung damit zu rund 50 Proc. in diese Richtung gedrängt worden war. In gleicher Richtung, wenn auch ausgesprochen schwächer, wirkte sich *Nitrobenzol* aus, während *Iso-amyläther* wieder umgekehrt das Auftreten von Chlormethyl fast ganz zurückdrängte, *Quecksilberchlorid* den Zerfall wieder praktisch momentan erfolgen ließ, allerdings auch die Nebenreaktionen katalysierte. Von einer Mitteilung des Zahlenmaterials muß abgesehen werden, da die Versuche im einzelnen noch zu sehr mit Fehlerquellen belastet waren.

α-Äthoxy-benzylchlorid und α-Methoxy-benzylbromide.

Die folgenden, in Tab. 9 zusammengestellten Versuche sollen schließlich noch darüber orientieren, wie sich ein

[1]) Ausgeführt von N. Stancovici.

Wechsel im Alkyl der Alkoxylgruppe und ein Austausch des labilen Chlors gegen Brom auf die Zerfallsgeschwindigkeit auswirken. Die noch nicht beschriebenen Halogenide sind auf dem üblichen Wege der Umsetzung von Acetalen mit Acetylchlorid und -bromid erhalten worden. α-Methoxybenzylbromid konnte allerdings wieder nur als Rohprodukt untersucht werden, da keine Möglichkeit einer Reinigung besteht; in seinem p-Nitroderivat stießen wir auf das erste krystallisierte Glied dieser Reihe. Leider ist seine Krystallisationsfreudigkeit mit einer derart großen Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit verbunden, daß sie für die Reinigung nur eine Erschwerung bedeutete.

Tabelle 9.

Chlorid	Gehalt	t in °	CH_3Cl % d. Th.	H.-Z. Min.	Δ 10°
$R.CH(OC_2H_5)Cl$	95	130	91	34[1]	2,06
		120	91,8	70	
$R.CH(OCH_3)Cl$	98	120	90	34	2,014
		80	—	606[2]	
$R.CH(OCH_3)Br$	92	80	75,3	6[3]	2,5
		70	67,2	15	
$R_1.CH(OCH_3)Br$	91	110	88,8	12	2,17
		100	89	26	

$R = C_6H_5$; $R' = O_2N.C_6H_4$.

Die Befunde liegen durchaus in der erwarteten Richtung: Einführung von Äthyl für Methyl hat die Halbwertszeit ungefähr verdoppelt. Das Chlorid fällt darüber hinaus durch seinen niederen Siedepunkt auf, der 20° unter dem des Methylderivats liegt. Der etwa 100 bzw. 60[4]) mal

[1]) Bei einem 2. Präparat von 92 Proc. Gehalt bei 30 Min.

[2]) Errechnet aus Δ 10°, bei der weiten Extrapolation natürlich recht unsicher.

[3]) Durchschnittswerte aus 8 bzw. 6 Bestimmungen an fünf verschiedenen Präparaten zwischen 84,5 und 92 Proc. Gehalt: 5,75 u. 13 Min. Vgl. auch die Ausführungen hierzu im Versuchsteil.

[4]) Die Werte geben natürlich nur größenordnungsmäßig einen Anhalt. Die H.-Z. des kernsubstituierten Chlorids ist mit $\Delta_{10} = 1{,}83$ für 110° zu 708 Min. errechnet.

schnellere Zerfall der Bromide steht mit der sehr viel kleineren Aktivierungsenergie der C-Br-bindung gut im Einklang und geht auch wieder höherem Dissoziationsgrad der Bromide und gesteigerter Hydrolysengeschwindigkeit (vgl. Tab. 3) parallel.

Beschreibung der Versuche.

Ausführung der Messungen.

Die skizzierte Apparatur, das Ergebnis vieler Vorversuche, gestattet, mit kleinen Mengen auszukommen, da für die Berechnung die Versuche bis zum Ende zu verfolgen waren, und die Verwendung von

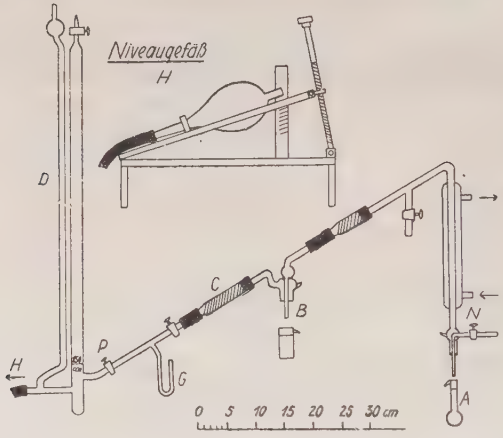

Fig. 3.

Quecksilber als der für Chlormethyl einzig geeigneten Sperrflüssigkeit.[1]) Die Substanz, in der Regel 0,5—1 g, entsprechend 70—140 ccm CH_3Cl, wurde aus dem Kügelchen[2]) in das etwa 10 ccm fassende Zersetzungskölbchen *A* eingesaugt und darin exakt gewogen. Zuzusetzende Lösungsmittel mußten vorher eingebracht und in dem beabsichtigten molaren

[1]) Für weniger exakte Versuche eignet sich als Sperrflüssigkeit höchstens noch 60-proc. Kalilauge. 1 Vol. CH_3Cl verlangt zur Lösung bei $t = 20°$ und 750 mm Druck etwa die folgenden Volumina gesättigter Salzlösungen: 1 Vol. $NH_4.NO_3$, 1,4 Vol. $MgSO_4$, 2 Vol. NaCl, 3,5 Vol. K_2CO_3, 19 Vol. 60-proc. KOH. Die Zersetzung über dieser Lauge im Eudiometer ist relativ langsam; in 24 Stunden nahmen 200 ccm um 10 ccm ab.

[2]) Vgl. A. **493**, 203 (1932).

Verhältnis auf das zunächst nur annähernd im Kügelchen ermittelte Substanzgewicht abgestimmt werden; dadurch erklärt sich das Streuen der schließlich zustandegekommenen Mol-Verhältnisse um ganzzahlige Werte. Temperaturkonstanz des vorzuheizenden Heizbades ± 0,5°. Die beidseitig durch Chlorcalciumröhren gesicherte Vorlage mit Natronkalk B diente der Absorption von HCl; für seine quantitative Bestimmung wurde sie mit 60-proc. Kalilauge beschickt. Durch Hahn *N* konnte zu Versuchsbeginn vor dem Ansetzen des beschickten Kölbchens *A* die Apparatur mit trockner Luft ausgespült bzw. nach beendetem Versuch nun der Rest der Gase durch *B* getrieben werden, falls gebildeter Chlorwasserstoff zu bestimmen war. Die Montierung des Niveaugefäßes *H* auf einem beweglichen Winkelbrett gestattet mit der seine Neigung regulierenden Schraube *F* eine sehr feine und nach der Windungszahl reproduzierbare Einstellung des Quecksilberniveaus auf einen dauernden Unterdruck von 3 mm Hg in der Apparatur (dafür Manometer *G*). Das Eudiometer wird im Blindversuch vorher geaicht: Man saugt durch Hahn *N* jeweils 1—2 ccm Luft ein, und vergleicht das bei konstantem Unterdruck direkt abzulesende Gasvolum mit dem ihm bei auf Gleichstand gehobenem Niveaugefäß[1]) entsprechenden. Daraus ergeben sich für den Versuch 2 Tabellen: die eine ermöglicht Umrechnung des unmittelbar bei gesenktem Niveaugefäß abgelesenen Gasvolums; die andere gibt den zu jedem Stand des Quecksilbers in der Eudiometerröhre gehörigen Stand der Stellschraube, die dem konstant zu haltenden Unterdruck in der Apparatur entspricht. Diese zeitweise vorzunehmende Einstellung bleibt also die einzige Manipulation während des Versuchs. Es muß dann nur noch, ebenfalls im Blindversuch, das Gasvolum bestimmt werden, das der reinen Wärmeausdehnung für die gewählte Badtemperatur entspricht; es ist als Konstante von dem bei der Zersetzung der Substanz entwickelten abzusetzen; geringe Fehler in seiner Bestimmung werden sich aber natürlich zu Anfang besonders stark auswirken.

Bei der gewählten Anordnung ist es gleichgültig, ob Luft oder Chlormethyl im Eudiometer gemessen wird; abgelesen wurde anfänglich jede Minute, später, in dem Maße, wie die Gasentwicklung sich verlangsamte, in Zwischenräumen von 2—5 Min. Um den stoßweisen Eintritt der Blasen in das Meßgefäß einigermaßen auszugleichen, ist jedes unmittelbar abgelesene Volumen jeweils mit dem ihm unmittelbar vorangehenden und folgenden gemittelt.

Über die Auswertung der Messungen ist das wesentliche im theoretischen Teil gesagt. Das Molvolumen für Chlormethyl ist mit 21800 ccm angenommen.[2]) Angaben über Normalvolumina oder Gasdichten von Äthylchlorid und Brom-methyl konnten wir nicht finden. Wir haben sie mit 22,4 in die Rechnung eingesetzt, nachdem orientierende Ver-

[1]) Vor dem Heben des Niveaugefäßes ist Hahn *P* stets zu schließen.

[2]) Vgl. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., 2 Erg.-Band, S. 205 (1931).

suche ergeben haben, daß unter den Bedingungen unserer Messungen ($p = 750—760$ mm, $t = 20—21°$) die Abweichungen vom idealen Gaszustand kleiner sind, als die sonstigen in der Versuchsanordnung liegenden Fehler.

Zur Prüfung der Zersetzungsrückstände auf einen etwaigen Chlorgehalt wurden sie zunächst in Äther mit Bicarbonatlösung geschüttelt, die gelösten Chlorwasserstoff oder leicht hydrolysierbares Halogen, von unzersetztem α-Methoxy-alkylchlorid herrührend, aufnahm. Seine Menge schwankte zwischen 0,5 und 1 Proc. In dem tunlichst quantitativ isolierten Ätherrückstand war festgebundenes Chlor nur durch Zersetzung mit Kalk einigermaßen glatt zu ermitteln.[1])

Kernsubstituierte α-Methoxy-benzylchloride.

Die früher[2]) gegebenen Vorschriften für die Darstellung und Gehaltsbestimmung des α-Methoxy-benzylchlorids können wörtlich auf die kernsubstituierten Verbindungen übertragen werden. Ein Überschuß von 5—6 Mol. Acetylchlorid ist zu empfehlen. Ganz frei von beigemengtem Aldehyd sind auch diese Chloride durch Hochvakuumdestillation nicht zu erhalten, da die zum Teil größere Beständigkeit durch die höheren Siedepunkte kompensiert wird. Die benötigten Acetale wurden nach dem Verfahren von W. Voss[3]) dargestellt und müssen sorgfältigst von etwa noch beigemengtem Aldehyd befreit sein.[4])

a) *p-Nitro-α-methoxy-benzylchlorid.*[5])

Das zunächst als hellgrünlichgelbe dicke Flüssigkeit erhaltene *p-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal*[6]) (Siedep.$_{14}$ 155—157°) krystallisierte beim Stehen. Schmelzp. 27,8—28,5°. Das *Chlorid* geht als hellgelbe, stark lichtbrechende Flüssigkeit über. Siedep.$_{0,2}$ 109°.

0,9385 g Subst.: 0,6423 g AgCl.

$C_8H_8O_3NCl$ Ber. Cl 17,59 Gef. Cl 16,93 = 96,3% Gehalt.

Dieser Gehalt wurde in der Regel erreicht. Mit Natriummethylat-Lösung wird das Acetal zurückgebildet.

---

[1]) Vollständige Zersetzung nach Carius erfolgt sehr schwer.

[2]) Straus u. Heinze, a. a. O., S. 203. [3]) A. **485**, 293 (1931).

[4]) Nach E. Fischer u. Giebe, B. **30**, 3057 (1897).

[5]) Für die Überlassung von technischen p-Nitro-benzaldehyd sind wir dem Werk Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie zu Dank verpflichtet. Der Aldehyd wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt.

[6]) B. **30**, 3057 (1897).

b) *p-Chlor-α-methoxy-benzyl-chlorid.*[1])

p-Chlor-benzaldehyd-dimethylacetal ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit mit süßlich blütenartigem Geruch. Siedep.$_{19}$ 114 bis 115°. Siedep.$_{0,3}$ 67—70°.

36,59 mg Subst.: 77,85 mg CO_2, 19,2 mg H_2O. — 33,93 mg Subst. 25,65 mg AgCl.

$C_8H_8OCl_2$	Ber.	C 57,90	H 5,94	Cl 19,01	
	Gef.	„ 58,03	„ 5,87	„ 18,71	d_4^{23} 1,1455.

Das *Chlorid* ist bei Abtrennung eines reichlichen Vorlaufs unschwer mit einem Gehalt von 97—98 Proc. zu erhalten. Farblose Flüssigkeit. Siedep.$_{0,15}$ 80—82°. (Siedep.$_{0,3}$ von p-Chlorbenzaldehyd 72—75°).

0,7347 g Subst.: 0,5393 g AgCl.

$C_8H_8OCl_2$ Ber. Cl (labil) 18,56 Gef. Cl 18,16 = 97,8% Gehalt.

c) *p-Methyl-α-methoxy-benzylchlorid.*

Das *Dimethyl-acetal des p-Tolyl-aldehyds* war nicht bekannt; es ist eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit. Siedep.$_{15}$ 99—100°.

46,07 mg Subst.: 33,08 ccm $^n/_{10}$-$Na_2S_2O_3$.[2])

$C_{10}H_{14}O_2$ Ber. OCH_3 37,34 Gef. OCH_3 37,13.

Das *Chlorid*, eine farblose Flüssigkeit, fiel bei wiederholten Darstellungen mit einem Reingehalt von 97—98 Proc. an. Siedepunkt$_{0,15}$: 68—70°.

0,9103 g Subst.: 0,7433 g AgCl.

$C_9H_{11}OCl$ Ber. Cl 20,79 Gef. Cl 20,20 = 97,2 Proc. Gehalt.

Wird eine äquimolare Menge des Chlorids in eine 3-proc. ätherische *Quecksilberchloridlösung* gegeben, so erscheint nach wenigen Minuten das *Komplexsalz* in prachtvollen, an der Gefäßwand sitzenden zu Drusen vereinigten farblosen Nadeln. Sie färben sich, anscheinend unter dem Einfluß des Lichts, von der Ansatzstelle her bei längerem Stehen hellrötlich-violett; gelegentlich war auch die Lauge so getönt.

Der gewählte Ansatz enthält gegenüber der festgestellten Zusammensetzung des Salzes das organische Chlorid in starkem Überschuß und berücksichtigt die Reinheit auf Kosten der Ausbeute. Isolierung und analytische Behandlung befolgte früher gegebene Vorschriften.[3]) Das Auswaschen kann mit 0,5-proc. ätherischer Sublimatlösung erfolgen. Zersetzt wurde unter Verzicht auf die Bestimmung des Gesamthalogens mit Natriumchloridlösung.

---

[1]) Für die Überlassung einer größeren Menge p-Chlorbenzaldehyd haben wir der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel aufrichtig zu danken. [2]) Vieböck u. Schwappach, B. 63, 2818 (1930).

[3]) Straus u. Heinze, a. a. O., S. 205 u. 210.

I. 1,6007 g Subst.: 11,75 ccm $^n/_{10}$-NaOH, 1,1825 g HgS. — II. 1,7304 g Subst.: 11,85 ccm $^n/_{10}$-NaOH, 1,2865 g HgS.

$C_9H_{11}OCl.4HgCl_2$	Ber.	Cl (labil) 2,82	Hg 63,86	
	Gef.	„ I. 2,60	„ 63,70.	Cl : Hg = 1 : 4,32
	„	„ II. 2,43	„ 64,10.	Cl : Hg = 1 : 4,66.

Berücksichtigung der durch die Art der Isolierung bedingten Mängel der Substanz müßte beide Werte dem Verhältnis 1 : 4 weiter nähern.

d) *p-Methoxy-α-methoxy-benzylchlorid.*

Siedepunkt$_{20}$ des verwendeten Acetals: 132—133°. Die Umsetzung mit Acetylchlorid tritt hier unter Rotfärbung des Gemischs nach einigen Minuten ohne äußere Wärmezufuhr von selbst ein. Nach mehrstündigem Absaugen der Begleitstoffe im Hochvakuum, wobei nicht erwärmt werden darf, hinterbleibt das Chlorid als schwach gelbes Öl. Es ist in Übereinstimmung mit den gefundenen Halbwertszeiten auch im Hochvakuum nicht unzersetzt destillierbar[1]), muß also als Rohprodukt untersucht werden. Der Gehalt schwankte zwischen 88 und 92 Proc.

0,7250 g Subst.: 35,8 ccm $^n/_{10}$-KOH.

$C_9H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 19,01 Gef. Cl 17,51 = 92,1 Proc. Gehalt.

Ein *Komplexsalz mit Quecksilberchlorid* fällt bei den unter c) angegebenen Bedingungen momentan in feinen, weißen, nur leicht rötlich getönten Nädelchen und kann hier, wenn auch nicht ohne Verluste, mit reinem Äther gewaschen werden. Bei etwa 90° zersetzt es sich unter Abspaltung von Chlormethyl (aufgefangen 85 Proc. d. Th.).

0,1386 g Subst.: 1,80 ccm $^n/_{10}$-NaOH. — 0,2811 g Subst.: 3,85 ccm $^n/_{10}$-NaOH. — 0,2752 g Subst.: 0,1720 g HgS

$C_9H_{11}O_2Cl.2HgCl_2$	Ber.	Cl (labil) 4,86	Hg 55,00	
	Gef.	„ 4,61, 4,86	„ 53,89.	
	Cl : Hg = 1 : 2,07 (1,96).			

Das Gleichgewicht p-Nitro-α-methoxy-benzylchlorid-Benzaldehyd.

$$O_2N.C_6H_4.CH(OCH_3)Cl + C_6H_5.CHO \rightleftharpoons C_6H_5.CH(OCH_3)Cl + O_2N.C_6H_4.CHO.$$

An dem früher[2]) für einen ähnlichen Umsatz ausgearbeiteten Verfahren ist nichts geändert worden. Die fortschreitende Umsetzung war

[1]) Bei dahingehenden Versuchen enthielt das bei etwa 97° (p = 0,19) übergegangene Destillat nur noch 9 Proc. unverändertes Chlorid.

[2]) Straus u. Heinze, a. a. O., S. 198 u. 210.

hier auch äußerlich, infolge der Schwerlöslichkeit des p-Nitroaldehyds leicht zu erkennen. Aus dem ursprünglich homogenen Gemisch (A) krystallisierte er unter zunehmender Gelbfärbung allmählich teilweise aus. Im umgekehrten Fall (B) wurde das flüssige α-Methoxy-benzylchlorid von dem vorher eingefüllten festen p-Nitroaldehyd zunächst schwammartig aufgesaugt; innerhalb von 5 Tagen, während derer die Ampulle in Eis gehalten und häufig geschüttelt wurde, war zum größten Teil Verflüssigung eingetreten. Die Trennungsmöglichkeit der beiden Acetale ist verhältnismäßig günstig; für den Versuch einer quantitativen Auswertung in der folgenden Tabelle ist der geringe Stickstoffgehalt des über eine Widmer-spirale abgetrennten Benzaldehyd-dimethylacetals auf Nitroacetal umgerechnet und diesem zugeschlagen worden; umgekehrt ist die folgende, aus einfachem Kolben zu destillierende Fraktion nur gemäß ihrem N-Gehalt als reines Nitroacetal in Rechnung gesetzt und die Differenz am Gewicht der Fraktion I zugeschlagen worden. Schließlich ist der N-Gehalt der geringen Destillationsrückstände ebenfalls als Nitroacetal in Anschlag gebracht (= korr. Werte). Die den *neu* gebildeten Chloriden entsprechenden Acetale wurden jeweils verseift; Schmelzpunkt des p-Nitrobenzaldehyd: 102—104°. Schmelzpunkt des Benzaldehyd-phenylhydrazons: 151—154°, beide als Rohprodukte.

A) p-Nitrochlorid und Benzaldehyd		B) α-Methoxy-benzylchlorid u. p-Nitroaldehyd
Dauer:	24 Stunden	5 Tage
a) Chlorid		
Einwage g	16,0	12,2
= rein g	14,7	11,4
b) Fraktion I		
g	5,5	2,5
% N	0,71	0,55
= g korr.	5,45	3,9
= % von a)	49,1	35,22
c) Fraktion II		
g	6	6
% N	6,53	5,23
= g korr.	6,65	4,6
= % von a)	46,3	32,08
d) Gefunden		
% Benzylchlorid	45,2	46,05
% p-Nitrochlorid	54,8	53,95
= Mol-Werte	1,06 : 1	1,10 : 1

α-Äthoxy-benzylchlorid $C_6H_5.CH(OC_2H_5)Cl$[1]).

Benzaldehyd-diäthyl-acetal (Siedep.$_{16}$: 98—100°) reagierte mit Acetylchlorid unter den üblichen Bedingungen deutlich träger, wie das Methylderivat; es empfiehlt sich daher, das reagierende Gemisch 2—3 Tage stehen zu lassen. Siedep.$_{0,05}$: 52—54°, also 20° unter dem des Methoxychlorids. Der Reingehalt verschiedener Präparate schwankte in diesem Fall stärker, wie es die thermische Beständigkeit erwarten ließ, und war nicht über 95 Proc. zu bringen. Wir vermuten den Grund in vielleicht nicht ganz vollständigem Umsatz, der bei der ungünstigen Lage des Siedepunkts zu dem von Aldehyd und Acetal (Siedep.$_{0,06}$: 35—37°) sich so auswirken kann; tatsächlich waren die abgefangenen Vorläufe erheblich ärmer an Chlorid.

0,9845 g Subst.: 54,4 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_9H_{11}OCl$ Ber. Cl 20,79 Gef. Cl 19,59 = 94,3 Proc. Gehalt.

Mit Methylatlösung wird das Diäthylacetal zurückgebildet (Siedepunkt$_{16}$: 98—100°).

α-Methoxy-benzylbromid $C_6H_5.CH(OCH_3)Br$.

Acetal und Acetylbromid reagieren bei Zimmertemperatur sehr lebhaft unter starker Wärmeentwicklung.[2]) Man kühlt deshalb molare Mengen beider Substanzen getrennt auf 0°, hält das Gemisch noch 15 Minuten in Eis und noch eine weitere Viertelstunde bei Zimmertemperatur. Die rasch beginnende Umsetzung zeigt sich an einer gelben bis rosa Färbung. Nach mehrstündigem Absaugen i. Hochv. ohne äußere Erwärmung bleibt das Bromid als gelbliches Öl, das auch bei sehr niederen Drucken nur unter fast völligem

---

[1]) Eine als Benzyl-äthoxyl-chlorid beschriebene Verbindung, der die gleiche Formel zuerteilt wird, und die durch Kochen von Benzalchlorid mit alkoholischem NH_3 erhalten wurde [vgl. Hübner u. Bente, B. 6, 805 (1875)], hat, wie schon die Bildungsweise und der mit 210 bis 212° angegebene Siedepunkt erkennen lassen, mit dem obigen Chlorid nichts zu tun und ist unter dieser Bezeichnung aus der Literatur zu streichen.

[2]) Bereits Mylo hat das energischere Reagieren des Acetyl*bromids* beobachtet; vgl. B. 44, 3212 (1911).

Zerfall übergeht. Die Untersuchung war daher auf solche Rohprodukte angewiesen; ihr Reingehalt, wieder aus dem leicht hydrolisierbaren Brom errechnet, schwankte von 88 bis 93 Proc.

0,6681 g Subst.: 0,5704 g AgBr.

C_8H_9OBr Ber. Br 39,78 Gef. Br 36,33 = 91,3 Proc. Gehalt.

Natrium-methylat bildet das Dimethylacetal zurück (Siedep.$_{18}$: 88°; OCH_3. Gef. 40,37 Proc.). Beim Zerfall in der Wärme entsteht Methylbromid (Siedep. 4—4,5°). Die quantitative Verfolgung befriedigte hier deshalb nicht restlos, weil die Gasausbeuten an und für sich ungewöhnlich tief, zwischen 70 und 78 Proc. lagen und auch schwankten. Wir haben auf eine restlose Klärung dieser Verhältnisse, die eine unverhältnismäßig große analytische Arbeit verlangt hätte, verzichtet, da ja auch die Schwankungen in der Zusammensetzung des Ausgangsbromids bei der fehlenden Möglichkeit seiner Reinigung hierfür sehr stören, und da die gefundenen Halbwertszeiten bei den für die Zersetzung gewählten Temperaturen von 70 und 80° so befriedigend übereinstimmten, daß die gezogenen Schlußfolgerungen völlig gesichert erscheinen.

p-Nitro-α-methoxy-benzylbromid.

Zu 13 g krystallisiertem Acetal wurden unter Eiskühlung 10,7 g = 1,32 Mol. vorher auf 0° gekühltes Acetylbromid aus einer Ampulle eingesaugt. Bei Wegnahme der Kühlung setzte die Reaktion unter beträchtlicher Erwärmung ein, die in Eis abgefangen wurde und nach 15 Minuten langem Stehen bei 0° beendet schien. Die hell bräunlichgelbe Flüssigkeit, aus der die flüchtigen Anteile in der üblichen Weise entfernt waren, erstarrte i. Hochv. zu einer schwach bräunlichen, vollkommen harten, aus schönen quadratischen Täfelchen bestehenden Masse, die nur durch Zerschneiden des Kolbens zu isolieren war und an der Luft rauchte.

Für die Versuche wurde sie durch rasches Pulvern homogenisiert. Schmelzp. 59—60° *ohne* Zers.: die rekrystallisierte Schmelze schmilzt erneut bei dieser Temperatur klar durch. An Blasenbildung kenntliche Zersetzung trat erst gegen 90° auf, wird aber bei langsamem Erhitzen kleiner Proben leicht übersehen. Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff; auf vorsichtigen Petrolätherzusatz langsame Krystallisation in schönen, quadratischen Täfelchen, die sich von den charakteristischen Nadeln des p-Nitrobenzaldehyds scharf unterscheiden. Reinigung durch Krystallisation ist zweifellos möglich, verlangt aber wohl Arbeiten in geschlossener Apparatur, da der durch

jede Spur Feuchtigkeit entstehende Aldehyd erheblich schwerer löslich ist. Die folgenden Angaben beziehen sich auf das Rohprodukt; Präparate von höherem Reingehalt zu erhalten, ist bei noch gesteigerter Vorsicht zweifellos möglich.

1,8398 g Subst.: 1,2964 g AgBr.

$C_8H_8O_3NBr$ Ber. Br 32,50 Gef. Br 29,98 = 92,26 Proc. Gehalt.

Lebenslauf

Am 13. Mai 1904 wurde ich in Waldenburg i. Schl. geboren als Sohn des Majors d. R. a. D. und jetzigen Oberpostrats Hermann Weber und seiner Frau Margot geb. Urbatis.

Von 1910 bis 1920 besuchte ich in Halle a. d. S. die Vorschule und die Lateinische Hauptschule der Franckeschen Stiftungen. Da wir 1920 nach Breslau übersiedelten, trat ich in das dortige König-Wilhelms-Gymnasium ein und legte daselbst zu Ostern 1923 die Reifeprüfung ab.

Im Sommer-Semester 1923 ließ ich mich an der Schles. Technischen Hochschule zu Breslau immatrikulieren, um Chemie zu studieren. Mein Studium habe ich mit dem Diplom-Examen im Mai 1931 beendet.

Berichtigungen

S. 4: Anmerkung 2) ist zu streichen.

S. 9: In der 6. u. 7. Zeile von unten sind die Zahlen 45 bzw. 46 mit den Zahlen 55 bzw. 54 zu vertauschen.

S. 16: In Tab. 8 wurden die 3. und 6. Messung (Zimtaldehyd und -acetal) bei 90° ausgeführt. Die Halbwertszeit der 5. Messung (Brombenzol) beträgt 37 Min.

S. 17: In Tab. 9 ist die Überschrift der 4. Spalte falsch gewählt, da auch C_2H_5Cl und CH_3Br aufgefangen wird.

S. 21: In Zeile 6 ist für die Formel $C_8H_8OCl_2$ die Formel $C_9H_{11}O_2Cl$ zu setzen.